

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-104943

(43)Date of publication of application : 22.04.1997

(51)Int.Cl.

C22C 29/02
C22C 1/05
C22C 29/04
C22C 29/16
// B23B 27/14

(21)Application number : 07-261508

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 09.10.1995

(72)Inventor : NIIMA KENJI
TSUDA KEIICHI
IKEGAYA AKIHIKO

(54) SINTERED HARD ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a sintered hard alloy excellent in wear resistance, chipping resistance and plastic deformation resistance and in which chipping caused by deposition can be prevented.

SOLUTION: This sintered hard alloy is composed of 70 to 95wt.% hard phases composed of at least one kind selected from the groups composed of the carbides, nitrides and carbon nitrides of groups 4A, 5A and 6A in the Periodic Table and the bonding phases composed of at least one kind selected from the groups composed of cobalt and nickel with inevitable impurities. The Vickers hardness (x) of the topmost surface is regulated to ≥ 1.1 times that of the one at a depth of 1mm from the topmost surface, and a high hardness layer having Vickers hardness 0.9 to 1.03 times that of (x) is present at a thickness of 30 to 150 μ m from the topmost surface. This alloy is mildly modified over a wide range in the alloy surface part.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-104943

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 2 2 C	29/02		C 2 2 C	29/02	Z
	1/05			1/05	G
	29/04			29/04	Z
	29/16			29/16	Z
// B 2 3 B	27/14		B 2 3 B	27/14	B
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)					

(21)出願番号 特願平7-261508

(22)出願日 平成7年(1995)10月9日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 新聞 健司

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 津田 圭一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 池ヶ谷 明彦

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友

電気工業株式会社伊丹製作所内

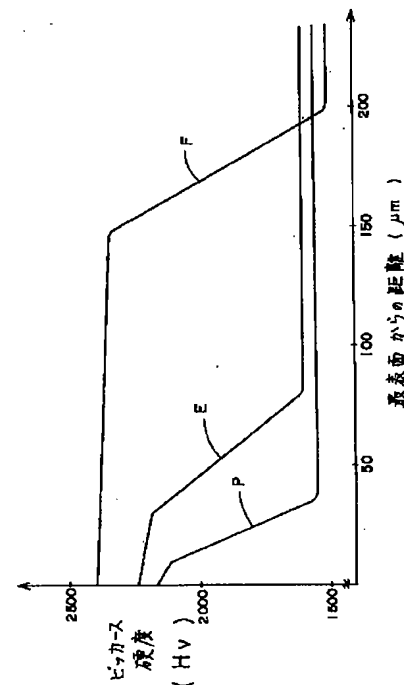
(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 焼結硬質合金

(57)【要約】

【課題】 耐摩耗性、耐欠損性および耐塑性変形性に優れ、かつ、溶着欠損を防止することのできる焼結硬質合金を提供する。

【解決手段】 周期表4A、5Aおよび6A族の炭化物、窒化物ならびに炭窒化物からなる群より選択された少なくとも1種類からなる硬質相70～95重量%と、コバルトおよびニッケルからなる群より選択された少なくとも1種類からなる結合相と、不可避免的不純物とからなる焼結硬質合金であって、その最表面のビッカース硬度xが最表面から1mmの深さのビッカース硬度の1.1倍以上であり、xの0.9～1.03倍のビッカース硬度を有する高硬度層が、最表面から30～150 μ mの厚みで存在するという特徴を有する。実施例に従う合金EおよびFは、比較例に従う合金Pに比べ、合金表面部の広い範囲にわたって緩やかに改質されている。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 周期表 4 A、5 A および 6 A 族の炭化物、窒化物ならびに炭窒化物からなる群より選択された少なくとも 1 種類からなる硬質相 70～95 重量%と、コバルトおよびニッケルからなる群より選択された少なくとも 1 種類からなる結合相と、不可避的不純物とからなる焼結硬質合金であって、最表面のビッカース硬度が前記最表面から 1 mm の深さ位置のビッカース硬度の 1.1 倍以上であり、前記最表面のビッカース硬度の 0.9 倍以上 1.03 倍以下のビッカース硬度を有する高硬度層が、前記最表面から内部に向かって存在し、かつ、前記高硬度層の厚みが、30 μ m 以上 150 μ m 以下であることを特徴とする、焼結硬質合金。

【請求項 2】 前記焼結硬質合金の最表面部に前記結合相のしみ出しが存在しないことを特徴とする、請求項 1 記載の焼結硬質合金。

【請求項 3】 前記焼結硬質合金におけるコバルトの含有率を a 重量%、ニッケルの含有率を b 重量%としたとき、前記焼結硬質合金の飽和磁化 y ガウス cm^3/g が、 $y \leq 0.8 \times (20.2 \times a + 6.8 \times b)$ の関係を満たすことを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の焼結硬質合金。

【請求項 4】 前記硬質相内に含まれる B₁ 型固溶体に対する X 線回折曲線の (422) 面の 2 本のピークのうち、高角側のピークから得られる格子定数が、内部と比較して表面部において大きいことを特徴とする、請求項 1、2 または 3 記載の焼結硬質合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、焼結硬質合金に関し、特に、切削工具、耐摩工具などに使用される耐摩耗性および耐欠損性に優れる焼結硬質合金に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、切削工具や耐摩工具に使用される焼結硬質合金に対し、耐摩耗性および耐欠損性を向上させる目的で、さまざまな表面改質が試みられている。

【0003】 たとえば、特開平 2-93036 号公報には、表面から 50 μ m の間に、ビッカース硬度 2000 以上の部分を存在させることにより耐摩耗性を向上させることが提案されている。また、特公平 4-55801 号公報には、工具表面における最高硬さが、最表面より 2～50 μ m の範囲内にあり、さらに最表面に前記最高硬さの 60～90% に相当する硬さを有する表面硬質層を形成させることにより、耐欠損性および耐摩耗性を向上させることが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらに開示

されている手法では、表面に対して垂直な方向における硬度分布において、部分的な狭い領域にしか高硬度相が形成されず、また、表面近傍の硬度変化が大きいため、耐摩耗性が安定しないという問題があった。

【0005】 また、特開平 2-15139 号公報に示されているように、通常、表面改質合金には結合相である金属のしみ出しが認められる。切削においては、表面にしみ出した金属成分が被削材と溶着を起し、これによって刃先にかかる力が異常に高くなり、刃先が欠損に至る溶着欠損という現象がある。表面改質合金には、たとえ耐摩耗性には優れていても、この溶着欠損によってすくい面の耐欠損性が大幅に低下するという問題があった。

【0006】 本発明の目的は、以上の問題を解決し、より耐摩耗性および耐欠損性に優れた焼結硬質合金を提供することである。

【0007】 また、本発明のさらなる目的は、以上の問題を解決し、耐塑性変形性に優れ、溶着欠損を防止することのできる焼結硬質合金を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明に従って、焼結硬質合金が提供され、この焼結合金は、周期表 4 A、5 A および 6 A 族の炭化物、窒化物ならびに炭窒化物からなる群より選択された少なくとも 1 種類からなる硬質相 70～95 重量%と、コバルトおよびニッケルからなる群より選択された少なくとも 1 種類からなる結合相と、不可避的不純物とからなる焼結硬質合金である。そして、本発明の焼結硬質合金は、その最表面のビッカース硬度が最表面から 1 mm の深さ位置のビッカース硬度の 1.1 倍以上であり、最表面のビッカース硬度の 0.9 倍以上 1.03 倍以下のビッカース硬度を有する高硬度層が、最表面から内部に向かって存在し、かつ、上記高硬度層の厚みが 30 μ m 以上 150 μ m 以下であることを特徴とする。

【0009】 本発明による焼結硬質合金において最表面部に結合相のしみ出しが存在しないものを提供することができる。結合相のしみ出しとは、硬質相を結合する結合相が焼結合金からしみだすことによってできた、結合相の金属で占められる部分を指す。焼結合金の表面改質層は、改質されていない内部よりも温度に対する体積収縮率が高いため、焼結後の冷却時に、体積収縮に伴ってまだ溶融状態にある結合相が表面改質相を通り越して合金表面に押出される結果、しみ出しが生じる。本発明では、焼結合金の深さ方向に広い範囲にわたって徐々に改質度が変化しているため、このしみ出しが実質的に存在しない表面を構成することができる。

【0010】 また、本発明による焼結硬質合金において、コバルト含有率を a 重量%、ニッケル含有率を b 重量%としたとき、焼結硬質合金の飽和磁化 y ガウス cm^3/g について、 $y \leq 0.8 \times (20.2 \times a + 6.8$

×b) の関係を満たすことが好ましい。

【0011】さらに、本発明による焼結硬質合金において、硬質相内に含まれるB₁型固溶体に対するX線回折曲線の(422)面の2本のピークのうち高角側のピークから得られる格子定数が、内部に比べ表面部において大きいことが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明では、焼結合金の組成について、硬質相を70～95重量%とし、結合相を5～30重量%としている。硬質相の割合がこれより小さいと耐摩耗性が著しく低下するだけでなく、焼結合金の最表面部における結合相のしみ出しが存在しやすくなる。また、結合相の割合がこれより小さいと耐欠損性が低下する。

【0013】また、本発明では、焼結合金最表面のビッカース硬度が最表面から1mmの深さ位置のビッカース硬度の1.1倍以上である。最表面の硬度がこれより低くなると、耐摩耗性と耐欠損性を両立することができないからである。なお、最表面のビッカース硬度として設定できる上限が3200程度であり、表面から1mmの深さ位置のビッカース硬度として設定できる下限が1000程度であることから、焼結合金の最表面のビッカース硬度は、表面から1mmの深さ位置のビッカース硬度の1.1倍以上3.2倍以下とすることができる。なお、本発明において、最表面のビッカース硬度をたとえば2000～3200、最表面から1mmの深さ位置のビッカース硬度をたとえば1000～2000とすることができる。

【0014】また、本発明では、焼結合金の最表面から内部に向かって存在する高硬度層が、最表面の硬度の0.9倍以上1.03倍以下の硬度を有することと特徴としている。高硬度層の硬度がこの範囲を超えるように急激に変化すると、安定した耐摩耗性が得られないからである。

【0015】また、本発明では上記高硬度層の厚みが30μm以上150μm以下であることを特徴としている。30μmより薄くなると、耐摩耗性が著しく不安定になり、150μmより厚くなると耐欠損性が著しく低下するからである。

【0016】また、本発明では、合金の最表面部に結合相のしみ出しが存在しない構造をもたすことができる。結合相のしみ出しを存在させないことによって、耐欠損性をより向上させ、特に溶着欠損を抑制することができる。

【0017】焼結硬質合金においては、合金中の炭素量や不純物量を示す指標として、一般に、飽和磁化が用いられている。上述した飽和磁化yが、 $y \leq 0.8 \times (20.2 \times a + 6.8 \times b)$ の関係を満たす場合、結合相において固溶強化が進み、高い強度の結合相を得ることができる。上式の関係を満たす焼結合金は、耐塑性変形

に優れている。

【0018】さらに、理由は定かではないが、硬質相内に含まれるB₁型固溶体に対するX線回折曲線の(422)面の2本のピークのうち高角側のピークから得られる格子定数が、内部に比べ表面部において大きいとき、耐摩耗性の向上が見られる。

【0019】以上説明してきたような焼結硬質合金において、優れた表面改質層を持つことから、安定した耐摩耗性を与えること、かつ、耐欠損性に優れること、さらに、耐塑性変形性を低くさせること、かつ、溶着欠損を防止することが可能である。

【0020】本発明の焼結硬質合金における特徴は、たとえば、焼結時の原料粉末のC濃度および焼結条件(温度パターン、雰囲気)を調整することによって得られる。本発明に従う合金は、たとえば次のようにして製造することができる。

【0021】まず、原料粉末を所望の組成となるよう調合した後、公知の成形手段、たとえば、プレス成形、押出成形、鋳込み成形等で成形する。調合する原料粉末において、C濃度は4～8重量%とすることが好ましい。そして、得られた成形体を焼結炉内に設置し、焼結を行なう。焼結性を阻害することなく窒化物の分解を抑制し、また、焼結体の収縮を緩やかにさせるため、昇温時に、たとえば、所定の圧力のCH₄、N₂およびCOからなる雰囲気を用いる。この雰囲気において、CH₄は4～5Torr程度、N₂は3～5Torr程度、COは2～4Torr程度が好ましい。特に、前述のように、合金の内部と比較して表面部の(422)面に関する格子定数を大きくするために、COの圧力は上述の範囲内で、なるべく高い方が好ましい。

【0022】また、昇温時の昇温速度は、1.3～2.0℃/min程度であることが好ましい。

【0023】昇温後、炉内を所定の温度で所定の時間だけ保持し、成形体の焼結を行なう。この場合の保持温度は、前述のように焼結合金の最表面のビッカース硬度の0.9倍以上1.03倍以下の硬度を有する高硬度層の厚みを30μm以上150μm以下とするために、1430～1470℃の範囲であることが好ましい。焼結温度保持中の雰囲気は、たとえば、4～6TorrのN₂とすることができる。

【0024】その後、炉内を常温に戻すべく冷却し、所望の焼結硬質合金を得るのであるが、この冷却速度は、前述のような合金の最表面のビッカース硬度が、表面から1mmの深さ位置のビッカース硬度の1.1倍以上であるために、3℃/min以上が好ましく、3～20℃/minの範囲内にあることが特に好ましい。冷却時の雰囲気は、たとえば4～6TorrのN₂とすることができる。

【0025】以上、合金の製造方法に関して、合金の特徴と関連させながら説明してきたが、さらに、本発明に

10

20

30

40

50

従った合金に関してその表面部に結合相のしみ出しを存在させないための工夫について述べる。

【0026】合金の表面部に結合相のしみ出しを存在させないためには、深さ方向に広い範囲にわたって、比較的緩やかに改質を行なうことが必要である。先行技術では、表面近傍で改質度の高い層が形成されるため、表面近傍において合金中で体積収縮率のばらつきが生じ、しみ出しが発生しやすくなっていた。一方、本発明では、深さ方向に比較的広い範囲にわたって緩やかに改質させることにより、合金表面の改質度が徐々に変化するため、体積収縮率も徐々に変化し、しみ出しを抑制することができる。しみ出しを抑制するため、焼結における保持温度は、1430～1450℃が特に好ましいが、冷却速度については、ある程度以上低くなると冷却時間が長くなりすぎることから、合金表面近傍で過剰に改質が進んでしまうことになり、かえって生成した焼結合金の表面に結合相のしみ出しが生じてしまうため、この場合も、3℃/min以上が好ましく、3～20℃/minの範囲が特に好ましい。

* 【0027】

【実施例】

(実施例) 本発明による焼結硬質合金を、実施例により具体的に説明する。

【0028】まず、表1のA～Mに示した組成の原料粉末をC N M G 4 3 2の形状に圧粉した。そして、同じく表1のA～Mに示した各保持温度まで、各昇温中の雰囲気下、各昇温速度で昇温し、焼結を行ない、冷却の後、焼結硬質合金からなる切削工具材を得た。なお、いずれの場合においても保持中および冷却中の雰囲気は、5 TorrのN₂であった。

【0029】(比較例) 表1のN～Pに示した組成の原料粉末を、実施例と同様に表1の各条件に従って焼結を行ない、冷却の後、焼結硬質合金からなる切削工具材を得た。なお、いずれの場合においても、保持中および冷却中の雰囲気は、実施例と同様5 TorrのN₂であった。

【0030】

【表1】

試料		組 成 (重量%)						昇温中の雰囲気(Torr)			昇温速度 (℃/min)	保持温度 (℃)	保持時間 (min)	冷却速度 (℃/min)
		TiCN	WC	TaC	NbC	Ni	Co	CH ₄	N ₂	CO				
実 施 例 に 従 う 合 金	A	33	30	6	3	16	12	5	4	2	2.0	1450	60	10
	B	42	39	8	5	3	3	5	4	2	2.0	1450	60	10
	C	38	34	7	4	9	8	5	4	2	1.3	1450	60	10
	D	38	34	7	4	9	8	5	4	2	1.6	1450	60	10
	E	38	34	7	4	9	8	5	4	2	2.0	1450	60	20
	F	38	34	7	4	9	8	5	4	2	2.0	1450	60	10
	G	38	34	7	4	9	8	5	4	2	2.0	1430	60	5
	H	38	34	7	4	9	8	5	4	2	2.0	1470	60	10
	I	38	34	7	4	9	8	5	4	2	2.0	1450	30	10
	J	38	34	7	4	9	8	4	5	2	2.0	1450	60	10
	K	38	34	7	4	9	8	4	3	2	2.0	1450	60	10
	L	38	34	7	4	9	8	5	4	4	2.0	1450	60	10
比 較 例 に 従 う 合 金	M	38	34	7	4	9	8	5	4	2	2.0	1450	60	10
	N	30	28	6	3	18	15	5	4	2	1.0	1450	60	10
	O	38	34	7	4	9	8	5	4	2	2.0	1450	60	2
	P	38	34	7	4	9	8	5	4	2	2.0	1490	60	10

【0031】実施例および比較例で得られた焼結硬質合金の切削工具材に対して、表2に示す各条件で耐磨耗性、耐久損傷性および耐塑性変形性試験を行なった。

【0032】

【表2】

	耐摩耗性試験	耐欠損性試験	耐塑性変形性試験
切削速度	200m/min	150m/min	350m/min
送り	0.3mm/rev	0.2mm/rev	0.35mm/rev
切り込み	1.5mm	1.5mm	1.5mm
被削材	SCM435(HB:230)	SCM435(4本溝入り、HB:230)	SCM435(HB:230)
切削時間	360sec	150sec	900sec

【0033】切削試験の結果を表3に示す。また、表3に、硬質相内に含まれるB₁型固溶体に対するX線回折曲線の(422)面の2本のピークのうち高角側のピークから得られる格子定数について、合金表面と合金内部の値を示す。なお、この表において、(1)～(4)は、それぞれ以下のような焼結合金の特性を意味する。

【0034】(1)：焼結合金中の硬質相の重量%

(2)：焼結合金の最表面から1mmの深さ位置のビッカース硬度に対する最表面のビッカース硬度の比

(3)：焼結合金の最表面のビッカース硬度の0.9倍以上1.03倍以上のビッカース硬度を有する最表面から内部に向かって存在する高硬度層の厚み

(4)：焼結合金中のコバルトの含有率をa重量%、ニッケルの含有率をb重量%、焼結合金の飽和磁化をyガウスcm³/gとしたときの $y / (20.2 \times a + 6.8 \times b)$ の値

【0035】

【表3】

試料	焼結合金の特性				しみ出し の有無	格子定数の 測定位置	格子定数 (Å)	逃げ面 摩耗量mm	欠損率 (%)	変形量 (mm)	
	(1)	(2)	(3)	(4)							
実施例 に 従 う 合 金 比較例 に う 合 金	A	72	1.4	87	1.0	有	表面	4.2615	0.25	51	0.068
							内部	4.3101			
	B	94	1.5	88	0.9	有	表面	4.2597	0.24	49	0.072
							内部	4.3082			
	C	83	1.1	91	0.9	有	表面	4.2589	0.23	50	0.070
							内部	4.3045			
	D	83	2.1	94	1.0	有	表面	4.2602	0.22	52	0.069
							内部	4.3108			
	E	83	1.4	31	0.9	有	表面	4.2587	0.25	53	0.071
							内部	4.3072			
	F	83	1.6	148	1.0	有	表面	4.2605	0.24	51	0.068
							内部	4.3114			
	G	83	1.5	89	0.9	無	表面	4.2612	0.23	20	0.070
							内部	4.3101			
	H	83	1.6	90	0.9	有	表面	4.2587	0.25	52	0.071
							内部	4.3085			
	I	83	1.4	92	0.1	無	表面	4.2609	0.22	20	0.007
							内部	4.3072			
	J	83	1.6	93	0.8	無	表面	4.2592	0.24	21	0.008
							内部	4.3136			
	K	83	1.5	88	0.9	無	表面	4.2597	0.23	19	0.069
							内部	4.3102			
	L	83	1.6	91	0.4	無	表面	4.3143	0.06	19	0.006
							内部	4.2542			
	M	83	1.4	92	0.5	無	表面	4.2603	0.22	20	0.006
							内部	4.3025			
N	67	1.5	90	1.0	有	表面	4.2605	0.78	53	0.071	
						内部	4.3004				
O	83	1.0	89	0.9	有	表面	4.2588	0.67	74	0.072	
						内部	4.3105				
P	83	1.4	10	0.9	有	表面	4.2612	0.82	55	0.072	
						内部	4.3047				

【0036】また、図1に、焼結硬質合金E、FおよびPに関して、焼結合金の最表面からの距離に対するビッカース硬度を示す。この図より、本発明に従う焼結合金EおよびFは、比較例に従う焼結合金Pと比較して、表面に対して垂直な方向における硬度分布に関し、より広い領域に高硬度層が形成されていることがわかる。

【0037】また、表3に示す通り、本発明に従う焼結合金A～Mは、比較例に従う焼結合金N、OおよびPより、耐摩耗性および/または耐欠損性に優れている。

【0038】また、硬質相の割合が70～95重量%の範囲内にあり、最表面から1mmの深さ位置のビッカース硬度に対する最表面のビッカース硬度が1.1倍以上であり、かつ、最表面のビッカース硬度の0.9倍以上1.03倍以下の硬度を有する高硬度層の厚みが30μm以上150μm以下である焼結合金GとHとを比較した場合、さらに最表面部に結合相のしみ出しが存在しない合金Gは、しみ出しの存在する合金Hと比較して耐欠損性に優れていることがわかる。また、硬質相の割合が

70～95重量%の範囲内にあり、最表面から1mmの深さ位置のビッカース硬度に対する最表面のビッカース硬度が1.1倍以上であり、最表面のビッカース硬度の0.9倍以上1.03倍以下の硬度を有する高硬度層の厚みが30μm以上150μm以下であり、かつ、最表面部に結合相のしみ出しが存在しない焼結合金I、J、およびKを比較した場合、さらに、焼結合金中のコバルトの含有率をa重量%、ニッケルの含有率をb重量%としたときの焼結合金の飽和磁化y Gauss cm³/gが、以下の式(1)

$$y \leq 0.8 \times (20.2 \times a + 6.8 \times b) \quad \dots (1)$$

の関係を満足する合金IおよびJは、式(1)の関係を満たさない合金Kと比較して、耐塑性変形性が高くなっていることがわかる。

【0039】また、硬質相の割合が70～95重量%の範囲内にあり、最表面から1mmの深さ位置のビッカース硬度に対する最表面のビッカース硬度が1.1倍以上であり、最表面のビッカース硬度の0.9倍以上1.0

3倍以下の硬度を有する高硬度層の厚みが $30\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であり、最表面部に結合相のしみ出しが存在せず、かつ、合金の飽和磁化 y ガウス cm^3/g が式(1)の関係を満足する合金LとMとを比較した場合、さらに、内部と比較して(422)面に関する格子定数が、表面部において大きい合金Lは、格子定数が内部と比較して表面部において小さい合金Mと比較して、さらに耐摩耗性に優れていることがわかる。

【0040】

*【発明の効果】本発明における焼結硬質合金により、表面改質相を持つことにより安定した耐摩耗性および耐塑性変形性を発揮し、さらに、しみ出しが存在しないため耐欠損性にも優れる切削工具および耐摩工具を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う実施例の焼結合金EおよびFならびに比較例の焼結合金Pに関して、合金の最表面からの距離に対するビッカース硬度を示す図である。

【図1】

